

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-159365

(43)Date of publication of application : 02.06.1992

(51)Int.Cl.

C08L 81/02
// (C08L 81/02
C08L 23:02)

(21)Application number : 02-282000

(71)Applicant : TOSOH CORP
TOSOH SASUTEIILE KK

(22)Date of filing : 22.10.1990

(72)Inventor : ASAKAWA TAKEO
MIZUTANI YOSHINOBU
INOUE HIROSHI
KATO RIICHI

(54) RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve impact characteristics and toughness by compounding a specific polyphenylene sulfide with an olefinic copolymer consisting of an α -olefin and a glycidyl ester of an α,β -unsatd. acid.

CONSTITUTION: An alkali metal sulfide, a dihalobenzene in a molar ratio to the sulfide of 0.90/1.00 to 1.10/1.00, and an arom. halogen comb. having a (metal salt of) carboxyl group in a molar ratio to the sulfide of 0.10/1.00 to 30.0/1.00 are allowed to react in an org amide solvent at 200-300°C for 0.5-30hr, and if necessary, thermally treated to give a polyphenylene sulfide having a melt viscosity of 200P or higher and a (metal salt of) carboxyl group content of 0.1-5mol% based on phenylene sulfide units. Separately, an α -olefin is copolymerized with 1-30wt.% glycidyl ester of an α,β -unsatd. acid to give an olefinic copolymer. 60-99.5wt.% the polyphenylene sulfide is compounded with 40-0.5wt.% the copolymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-159365

⑬ Int. Cl.⁸
C 08 L 81/02
/(C 08 L 81/02
23:02)

識別記号
LRG

庁内整理番号
7167-4J

⑭ 公開 平成4年(1992)6月2日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 樹脂組成物

⑯ 特 願 平2-282000

⑰ 出 願 平2(1990)10月22日

⑱ 発 明 者	浅 川 丈 夫	三重県四日市市別名3丁目10番4号
⑱ 発 明 者	水 谷 良 信	三重県四日市市別名3丁目5番8号
⑱ 発 明 者	井 上 洋	三重県四日市市別名3丁目5番8号
⑱ 発 明 者	加 藤 利 一	三重県四日市市別名3丁目5番1号
⑲ 出 願 人	東 ソ ー 株 式 会 社	山口県新南陽市開成町4560番地
⑲ 出 願 人	東ソー・サステイナル 株式会社	東京都港区赤坂1丁目7番7号

明 細 書

1. 発 明 の 名 称

樹脂組成物

2. 特 許 請 求 の 範 囲

(1)(a) 熔融粘度が200ポイズ以上で、かつカルボキシ基及び/又はその金属塩を0.1～5モル% (フェニルスルフィド単位あたり) 含有するポリフェニレンスルフィド60～99.5重量%及び、

(b) α -オレフィン/ α , β -不飽和酸のグリシジルエステルからなるオレフィン系共重合体40～0.5重量%

からなることを特徴とするポリフェニレンスルフィド樹脂組成物。

3. 発 明 の 詳 細 な 説 明

[産業上の利用分野]

本発明は、カルボキシ基及び/又はその金属

塩を含有する特定のポリフェニレンスルフィド及び α -オレフィン/ α , β -不飽和酸のグリシジルエステルからなるオレフィン系共重合体からなることを特徴とする樹脂組成物に関するものであり、特に耐熱性、耐溶剤性及び靱性に優れた性質を示す樹脂組成物に関するものである。

[従来の技術及び発明が解決しようとする課題]

ポリフェニレンスルフィドは、耐熱性、難燃性、耐薬品性、成形性、電気特性などに優れた性質を示す高性能樹脂として知られており、近年、電気・電子部品や自動車部品などの用途において広く使用されている。

ポリフェニレンスルフィドはガラス繊維や炭素繊維等の繊維状強化材、タルク、クレヤマイカ等の無機充填剤を配合することにより、強度、剛性、耐熱性、靱性、寸法安定性等の性能を大きく向上させることができる。しかし、ポリフェニレンスルフィドはナイロン、ポリカーボネート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアセタール等のエンジニアリングプラスチックと比較すると延性

に乏しく、脆弱であるといった重大な欠点を有している。そのため多くの用途への適用が制限されている。

従来、ポリフェニレンスルフィドの靱性や耐衝撃特性を改良するための技術として、柔軟性ポリマーをブレンドすることはよく行われている。例えば、ポリフェニレンスルフィドに α -オレフィン/ α , β -不飽和酸のオレフィン系共重合体を混合する方法(特開平2-123160号公報等)や α -オレフィン/ α , β -不飽和酸のグリシジルエステルからなるオレフィン系共重合体を混合する方法(特開昭58-154757号公報、特開昭59-152953号公報等)が開示されている。しかしながら、通常のポリフェニレンスルフィドの分子鎖は反応性に乏しいため、エポキシ基を含む反応性に富んだオレフィン系共重合体を添加しても、ポリフェニレンスルフィドとの界面の付着性が不十分であり、十分な衝撃特性の改良効果が得られておらず、しかも得られたブレンド材の耐熱性及び耐溶剤性が低下するという問題点を有している。

を有している。

一方、ポリフェニレンスルフィドと柔軟性ポリマーとの界面の付着性を改善するために、種々の方法で処理したポリフェニレンスルフィドを用いた組成物が開示されている。例えば、酸処理を施した後、洗浄したポリフェニレンスルフィドに、不飽和カルボン酸又はその無水物をグラフト共重合した α -オレフィン系共重合体(特開昭62-169854号公報等)や α -オレフィン/ α , β -不飽和酸のグリシジルエステルからなるオレフィン系共重合体を配合せしめてなる組成物(特開昭62-153343号公報等)、アミノ基及び/又はアミド基含有ポリフェニレンスルフィドに熱可塑性エラストマーを配合せしめてなる組成物(特開昭61-207462号公報等)が開示されている。しかしながら、これらの組成物においても衝撃特性の改良効果は不十分である。

そこで本発明者は、ポリフェニレンスルフィドとオレフィン系共重合体との界面の付着性を改善し、衝撃特性及び靱性の改良効果が顕著な樹脂組

成物を得ることを課題として鋭意検討を行い、特定のポリフェニレンスルフィド樹脂に特定のオレフィン系共重合体を配合することにより、界面の付着性を高めることが可能であり、上記従来技術の課題を解消したブレンド材を提供することを見出し、本発明を完成するに至った。

【課題を解決するための手段】


本発明は、(a) 溶融粘度が200ポイズ以上で、かつカルボキシル基及び/又はその金属塩を0.1~5モル% (フェニルスルフィド単位あたり) 含有するポリフェニレンスルフィド60~99.5重量%及び、


(b) α -オレフィン/ α , β -不飽和酸のグリシジルエステルからなるオレフィン系共重合体40~0.5重量%





からなることを特徴とするポリフェニレンスルフィド樹脂組成物である。

本発明で使用するカルボキシル基及び/又はその金属塩含有ポリフェニレンスルフィドのカルボキシル基及び/又はその金属塩の含有量は0.1~5モル% (フェニルスルフィド単位あたり) が好ましい。特に好ましくは0.1~3モル%である。ポリフェニレンスルフィドのカルボキシル基及び/又はその金属塩含有量が0.1モル%未満では、目的とする改良効果が見られず、また5モル%を超えると機械的強度の低下が見られ、好ましくない。

さらに、本発明で使用するカルボキシル基及び/又はその金属塩含有ポリフェニレンスルフィドは、その構成単位として

←SO₂→を70モル%以上、特に90モル%以上含有しているものが好ましい。また、構成単位として30モル%未満、好ましくは10モル%未満であれば、m-フェニレンスルフィド単位

←SO₂→、o-フェニレンスルフィド単位

←SO₂→、フェニレンスルフィドスルホン単位←SO₃H→、フェニレンスルフィドケトン単位←C(=O)→、ジフェニレンスルフィド単位←SO₂→、フェニレンスルフィドエーテル単位

$\leftarrow \text{O} \text{---} \text{S} \text{---} \text{O} \rightarrow$ 等の共重合単位を含有していてもさしつかえない。

本発明で使用するカルボキシ基及び／又はその金属塩含有ポリフェニレンスルフィドは、好ましい製造方法として、例えば特開昭64-48828号公報により、すなわち、有機アミド溶媒中でアルカリ金属硫化物とジハロベンゼンとを反応させる際に、カルボキシ基及び／又はその金属塩含有芳香族ハロゲン化物を共存させて重合する方法により製造することができる。

アルカリ金属硫化物としては、硫化リチウム、硫化ナトリウム、硫化カリウム、硫化ルビジウム、硫化セシウム及びそれらの混合物が挙げられ、これらは水和物の形で使用されてもさしつかえない。これらアルカリ金属硫化物は、水酸化アルカリ金属とアルカリ金属塩基とを反応させることによって得られるが、ジハロベンゼンの重合系内への添加に先立ってその場で調製されても、また系外で調製されたものを用いてもさしつかえない。

カルボキシ基及び／又はその金属塩含有芳香

族ハロゲン化物としては、2,3-ジクロル安息香酸、2,4-ジクロル安息香酸、2,5-ジクロル安息香酸、2,6-ジクロル安息香酸、3,4-ジクロル安息香酸、3,5-ジクロル安息香酸、2,3,5-トリクロル安息香酸、2,4,6-トリクロル安息香酸、2,4-ジプロモ安息香酸、2,4,6-トリプロモ安息香酸等及びそれらの金属塩、さらにはそれらの混合物が挙げられる。

アルカリ金属硫化物及びカルボキシ基及び／又はその金属塩含有芳香族ハロゲン化物の仕込量は、モル比で（アルカリ金属硫化物）：（カルボキシ基及び／又はその金属塩含有芳香族ハロゲン化物）＝1.00：0.10～30.0の範囲が好ましい。

ジハロベンゼンとしてはp-ジクロルベンゼン、p-ジプロモベンゼン、p-ジヨードベンゼン、m-ジクロルベンゼン、m-ジプロモベンゼン、m-ジヨードベンゼン、1-クロル-4-プロモベンゼンなどが挙げられる。またアルカリ金属硫化物及びジハロベンゼンの仕込量は、モル比で

（アルカリ金属硫化物）：（ジハロベンゼン）＝1.00：0.90～1.10の範囲が好ましい。

重合溶媒としては、極性溶媒が好ましく、特に非プロトン性の高温でアルカリに対して安定な有機アミドが好ましい溶媒である。有機アミドの若干の例としては、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホルアミド、N-メチル-ε-カプロラクタム、N-エチル-2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、テトラメチル尿素等及びその混合物が挙げられる。

また溶媒として使用される有機アミドの量は重合によって生成するポリマーが3～60重量%、好ましくは7～40重量%となる範囲で使うことができる。温度は200～300℃、好ましくは220～280℃にて0.5～30時間、好ましくは1～15時間攪拌下に行われる。

また上記の方法によって得られた重合体は酸素雰囲気下での加熱処理、又は過酸化物等を添加し

での加熱処理により硬化させ、重合度を上げることができる。この硬化は、例えば空気雰囲気下で温度範囲200～280℃で1～12時間処理することにより行われる。

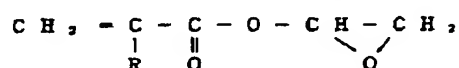
特に、衝撃特性及び靱性に優れた組成物を得るためにはカルボキシ基及び／又はその金属塩含有のポリフェニレンスルフィド重合体を非酸化性の不活性ガス中で約200℃から約280℃の温度範囲で1～24時間硬化することが好ましい。

本発明で用いることができる非酸化性の不活性ガスとしては、ヘリウム、アルゴン、窒素、二酸化炭素、水蒸気等又はこれらの混合物が挙げられるが、経済的見地から見れば窒素が好ましい。

本発明で使用するカルボキシ基及び／又はその金属塩含有ポリフェニレンスルフィドとしては硬化前の熔融粘度が200ポイズ以上、特に好ましくは400ポイズ以上であることが必要であり、加熱硬化後の熔融粘度は800～30000ポイズであることが好ましい。特に好ましくは加熱硬化後の熔融粘度は1000～20000ポイ

ズである。加熱硬化前の熔融粘度が200ポイズ未満や加熱硬化後の熔融粘度が800ポイズ未満であると、分子量が低すぎるためか、靱性に優れたポリフェニレンスルフィド組成物は得られない。また加熱硬化後の熔融粘度が30000ポイズを超えると粘度が高すぎて、成形ができない場合がある。なお、カルボキシル基及び／又はその金属塩含有ポリフェニレンスルフィドの熔融粘度の測定は、高化式フローテスター（ダイス：直径0.5mm、長さ2mm）により、300℃、10kg荷重で行った。

本発明で使用される特定のオレフィン系共重合体とは α -オレフィンと α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステルからなる共重合体であり、ここでいう α -オレフィンとしてはエチレン、プロピレン、ブテン-1などが挙げられるが、エチレンが好ましく用いられる。また α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステルとは、一般式



本発明の樹脂組成物の構成成分の配合割合は、カルボキシル基及び／又はその金属塩含有ポリフェニレンスルフィド樹脂60～99.5重量%、好ましくは80～97重量%及び α -オレフィン／ α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステルからなるオレフィン系共重合体40～0.5重量%、好ましくは20～3重量%である。オレフィン系共重合体の配合量が0.5重量%未満では目的とする改良効果が得られず、40重量%を超えるとポリフェニレンスルフィド自体の優れた耐熱性及び耐溶剤性が低下するばかりか、熔融混練時にゲルを生じ、押出安定性、成形加工性が低下するため好ましくない。

本発明の樹脂組成物は公知の種々の方法で製造可能である。原料の樹脂は、乾燥粉体のまま予めタンブラー、ヘンシェルミキサー、ボールミル、リボンブレンダー等のような混合機で混合したり、あるいはこれをさらに熱処理によって硬化したりしたものを用いる。このように調製した乾燥粉体又はペレットをブレンダー等において混合し、さ

(Rは水素原子又は低級アルキル基を示す)で示される化合物であり、具体的にはアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、エタクリル酸グリシジルなどが挙げられるが、なかでもメタクリル酸グリシジルがより好ましく使用される。オレフィン系共重合体における α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステルの含有量は1～30重量%、特に3～20重量%が好ましく、1重量%未満では目的とする改良効果が得られず、30重量%を超えるとポリフェニレンスルフィドとの熔融混合時にゲルを生じ、押出安定性、成形加工性が低下するため好ましくない。さらに、オレフィン系共重合体には40モル%以下で、かつ本発明の目的が阻害されない範囲であれば、共重合可能である他の不飽和モノマー、例えばビニルエーテル類、酢酸ビニルやプロピオン酸ビニルなどのビニルエステル類、メチル、エチル、プロピルなどのアクリル酸及びメタクリル酸のエステル類、アクリロニトリル、スチレンなどを1種以上共重合せしめてもよい。

らに熔融混合することにより樹脂組成物を製造する。また原料の樹脂を別々に熔融混合機に供給し、熔融混合して樹脂組成物を製造してもよい。熔融混合は、ニーダー、バンバリーミキサー、押出し機等で250～350℃の温度で熔融混練する方法が用いられる。熔融混合方法に特に制限はないが、操作性を考慮すると押出し機を用いるのが好ましい。

なお、本発明の樹脂組成物に対して、本発明の目的を損なわない範囲で、従来公知の繊維状及び無機粉末状充填剤、すなわちガラス繊維、炭素繊維、シリカ繊維、アルミナ繊維、炭化硅素繊維、ジルコニア繊維、チタン酸カルシウム繊維、ウォラストナイト、硫酸カルシウム繊維、アラミド繊維、全芳香族ポリエステル繊維などの充填剤や、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、マイカ、クレイ、シリカ、アルミナ、カオリン、ゼオライト、石膏、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、酸化チタン、酸化マグネシウム、カーボンブラック、黒鉛、酸化鉄、酸化

亜鉛、酸化銅などの充填剤、及びガラスビーズ、ガラスパウダー、ガラスバルーン、石英、石英ガラス等の無機充填剤を配合することもできる。また、これらの充填剤は2種以上を併用することも可能であり、さらに必要によりシラン系及びチタン系等のカップリング剤で予備処理して使用することもできる。

さらに、本発明の樹脂組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、従来公知の離型剤、滑剤、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、結晶核剤、発泡剤、防錆剤、イオントラップ剤、難燃剤、難燃助剤、染料、顔料などの着色剤、帯電防止剤などの添加剤、ワックスや少量の他種のポリマーを1種以上併用してもよい。

該添加物の添加方法は、任意の方法をとることができる。例えば組成物の形成前または形成中に個々の樹脂に添加する方法、あるいは組成物の形成後に、引いては組成物を融解する際に添加する方法等がある。

時間反応させた。この時、圧力は10.5 kg/cm²まで上昇した。

反応終了後、反応混合液を攪拌機、ジャケット及び減圧ラインを装備する溶媒回収器に移した。この際、NMPを30ℓ追加した。続いて、減圧下で加熱して、主としてNMPからなる留出液210ℓを留去した。続いて、水200ℓを添加して水スラリーと80℃、15分間加熱攪拌した後、遠心分離してポリマーを回収した。濾液中に残存する未反応の3,4-ジクロロ安息香酸をガスクロマトグラフィー（島津製作所製GC-12A）で測定したところ、3,4-ジクロロ安息香酸の転化率は93%であった。

さらに、ポリマーを溶媒回収器に戻し、水200ℓを添加し、100℃、30分間加熱攪拌を行い、冷却後、遠心分離機でポリマー粉末を回収した。なお、この操作を2回繰り返した。

得られたポリマーをジャケット付きリボンブレンダーに移し乾燥を行った。この様にして得られたカルボキシル基含有ポリフェニレンスルフィド

【実施例】

以下本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

参考例1（カルボキシル基含有ポリフェニレンスルフィドの合成）

攪拌機、脱水格及びジャケットを装備する内容積530ℓの反応器にN-メチル-2-ピロリドン（以下NMPと略す）110ℓ及び酸化ナトリウム（純度：Na：S 60.2重量%）61.1kgを仕込み、攪拌下ジャケットにより加熱し、内温が約200℃に達するまで、脱水格を通じて脱水を行った。この際、13.5ℓの主として水からなる留出液を留去した。次いで、p-ジクロロベンゼン（以下p-DCBと略す）68.0kgと3,4-ジクロロ安息香酸0.89kg（p-DCBに対し約1モル%添加）をNMP48ℓとともに添加し、2時間かけて225℃まで昇温し、225℃にて2時間反応させた後、30分かけて250℃に昇温し、さらに250℃で3

をPPS-Iとする。得られたPPS-Iの熔融粘度（300℃にて直径0.5mm、長さ2mmのダイスを用い、荷重10kgで高化式フローテスターで測定した値）は520ポイズであった。

このPPS-Iをジャケット付きリボンブレンダーに移し、空气中235℃で2時間硬化させ、熔融粘度8000ポイズのポリマーを得た。この様にして得られたカルボキシル基含有ポリフェニレンスルフィドをPPS-IIとする。

参考例2（非酸化性の不活性ガスによる硬化）

PPS-Iをジャケット付きリボンブレンダーに移し、攪拌下で400ℓ/hrの流量の窒素を流しながら230℃に昇温して10時間硬化を行った。硬化終了後の熔融粘度は1650ポイズであった。この様にして得られたカルボキシル基含有ポリフェニレンスルフィドをPPS-IIIとする。

参考例3

カルボキシル基含有ポリフェニレンスルフィドの合成をp-DCB64.6kg、3,4-ジクロロ安息香酸5.36kg（p-DCBに対し約

6モル%添加)にかえた以外、参考例1と同様の操作で行った。得られたポリマーの粘度は370ポイズであった。濾液中に残存する未反応の3,4-ジクロル安息香酸をガスクロマトグラフィーで測定したところ、3,4-ジクロル安息香酸の転化率は90%であった。このポリマーをジャケット付きリボンブレンダーに移し、空气中235℃で2時間硬化させ、熔融粘度8000ポイズのポリマーを得た。この様にして得られたカルボキシル基含有ポリフェニレンスルフィドをPPS-IVとする。

参考例4(ポリフェニレンスルフィドの合成)

ポリフェニレンスルフィドの合成をカルボキシル基含有芳香族ハロゲン化物を添加しない以外、参考例1と同様の操作で行った。得られたポリマーの粘度は610ポイズであった。このポリマーをジャケット付きリボンブレンダーに移し、空气中235℃で2時間硬化させ、熔融粘度8000ポイズのポリマーを得た。この様にして得られたポリマーをPPS-Vとする。

度が極めて大きい。

比較例1, 2

PPS-II又はPPS-IIIのかわりにPPS-IV又はPPS-Vを用いたことを除いては、実施例1と同様の操作を行った。結果を第1表に示す。

実施例3~5、比較例3~5

PPS-IIIとエチレン/グリシジルメタクリレート共重合体、さらにガラス繊維とを第1表に示した組成で混練し、実施例1と同様の操作を行った。結果を第1表に示す。

実施例1, 2

PPS-II又はPPS-III 90重量%とエチレン/グリシジルメタクリレート共重合体(住友化学工業製、ボンドファースト®E) 10重量%を混合し、二軸押出機により300℃で熔融混練を行い、ペレット化した。得られたペレットを290℃で射出成形してテストピースを作成し、アイソット衝撃強度(ASTM D-256に準拠して測定、ノッチ付き)、引張伸び(ASTM D-638に準拠して測定、引張速度5 mm/min)、熱変形温度(ASTM D-648に準拠して測定、荷重18.6 Kg/cm²)を測定した。また、1/8インチ厚の熱変形温度測定用のテストピースを125℃のガソール(ガソリン/メタノールの重量比が80/20)に8時間浸漬させた後の重量の変化を測定し、耐溶剤性の評価とした。結果を第1表に示す。第1表に記載したように本発明の組成物はオレフィン系共重合体を配合しないものと同様な熱変形温度及び耐溶剤性を持ち、さらに引張伸び及び衝撃強

第 1 表

	組 成 (重量%)						引張伸び %	ノッチ付き アイソット 衝撃強度 kg-cm/cm	熱変形温度 18.6kg/cm ² ℃	耐溶剤性 (25℃)
	PPS-II	PPS-III	PPS-IV	PPS-V	オレフィン系 共重合体	ガラス繊維				
実施例1	90	-	-	-	10	-	23.5	20	104	1.9
実施例2	-	90	-	-	10	-	35.3	37	104	1.9
比較例1	-	-	90	-	10	-	4.8	4	100	2.9
比較例2	-	-	-	90	10	-	4.3	6	101	4.0
実施例3	-	97	-	-	3	-	7.0	12	105	1.8
実施例4	-	80	-	-	20	-	39.9	68	102	2.1
実施例5	-	72	-	-	8	20	5.0	10	245	1.6
比較例3	-	100	-	-	-	-	2.4	2	105	1.8
比較例4	-	99.8	-	-	0.2	-	2.6	2	105	1.8
比較例5	-	40	-	-	60	-	成 形 不 良			

【発明の効果】

以上において述べたように、本発明の樹脂組成物は、ポリフェニレンスルフィドの優れた耐溶剤性と耐熱性を有し、かつ優れた機械的強度を兼ね備えた高分子材料であり、自動車、電気・電子等の用途に有用である。

特許出願人 東ソー株式会社
東ソー・サスティナル株式会社